

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-272252

(43)Date of publication of application : 03.10.2000

(51)Int.Cl.

B41M 5/38
C09D 11/00

(21)Application number : 11-085192

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP
SONY CORP

(22)Date of filing : 29.03.1999

(72)Inventor : SAITO YASUYO
MURATA YUKICHI
SHINOZAKI KENJI
HIRANO EIKI
MATSUMOTO TATSUHIKO

(54) HEAT TRANSFER RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a recording material which has a high safety and exhibits good recording characteristics, in a heat transfer recording method of the dye vaporization or a flying type.

SOLUTION: The heat transfer recording material, which is carried to a transfer part having a porous structure by capillary phenomenon and heated so that the phase thereof is changed and moved to an object of transfer in opposition to the transfer part, contains one or more kinds of organic solvents selected from the group consisting of at least an aliphatic carboxylate, a glycol ester and a glycol ether, and a pigment soluble in an organic solvent. The inorganic/organic value of the organic solvent and a pigment is within the range of 0.1-1.5, and the difference between the inorganic/organic value of the pigment and that of the organic solvent is 0.7 or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-272252

(P 2 0 0 0 - 2 7 2 2 5 2 A)

(43) 公開日 平成12年10月3日 (2000. 10. 3)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

B41M 5/38

C09D 11/00

F I

B41M 5/26

101

B 2H11

C09D 11/00

4J039

テ-マコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全15頁)

(21) 出願番号

特願平11-85192

(22) 出願日

平成11年3月29日 (1999. 3. 29)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 齋藤 保代

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100070600

弁理士 横倉 康男

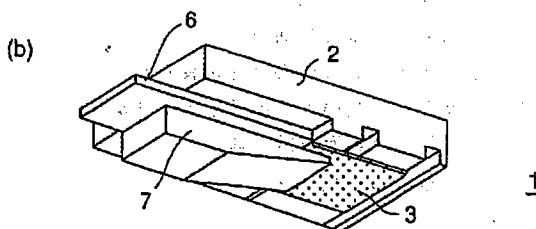
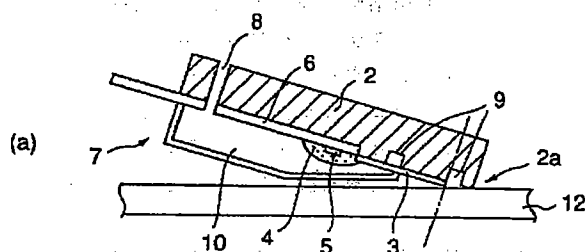
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱転写記録材料

(57) 【要約】

【課題】 染料気化又は飛翔型の熱転写記録方式において、安全性が高く、良好な記録特性を示す記録材料を提供する。

【解決手段】 多孔質構造を有する転写部に毛管現象によって導かれ、加熱によって状態変化して、前記転写部に対向した被転写体へ移行せしめられる熱転写記録材料であって、少なくとも脂肪族カルボン酸エステル、グリコールエステル及びグリコールエーテルから選ばれる1種以上の有機溶媒と該有機溶媒に溶解する色素を含有し、該有機溶媒及び色素の無機性/有機性値が0.1～1.5の範囲にあり、色素の無機性/有機性値と該有機溶媒の無機性/有機性値との差が0.7以下である事を特徴とする熱転写記録材料。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質構造を有する転写部に毛管現象によって導かれ、加熱によって状態変化して、前記転写部に対向した被転写体へ移行せしめられる熱転写記録材料であって、少なくとも脂肪族カルボン酸エステル、グリコールエステル及びグリコールエーテルから選ばれる1種以上の有機溶媒と該有機溶媒に溶解する色素を含有し、該有機溶媒及び色素の無機性／有機性値が0.1～1.5の範囲にあり、色素の無機性／有機性値と該有機溶媒の無機性／有機性値との差が0.7以下であることを特徴とする熱転写記録材料。

【請求項2】 該有機溶媒が、こはく酸ジアルキルエステル、グルタル酸ジアルキルエステル、アジピン酸ジアルキルエステル、スベリック酸ジアルキルエステル、アゼライン酸ジアルキルエステル、セバジン酸ジアルキルエステル、ドデカンジオイック酸ジアルキルエステル、オクタン酸アルキルエステル、ノナン酸アルキルエステル、デカン酸アルキルエステル、ドデカン酸アルキルエステル及びミリスチン酸アルキルエステルから選ばれる脂肪族カルボン酸エステルである請求項1に記載の熱転写記録材料。

【請求項3】 該有機溶媒がエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール又は2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールのモノアルキルエーテルモノアルキルエステル及びジアルキルエステルから選ばれるグリコールエステルである請求項1に記載の熱転写記録材料。

【請求項4】 該有機溶媒がジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル及びトリプロピレングリコールジアルキルエーテルから選ばれるグリコールエーテルである請求項1に記載の熱転写記録材料。

【請求項5】 加熱によって気化されるか或いは径が20 μ m以下のミストを発生し、10～1000 μ mの間隙を介して対向配置された被転写体上に転写される記録材料であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載した熱転写記録材料。

【請求項6】 転写部の多孔質構造が、0.2～3 μ mの一边又は直径、1～15 μ mの高さを有する柱状体から形成されていることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載した熱転写記録材料。

【請求項7】 転写部の多孔質構造が0.5～3 μ mの一边又は直径、1～15 μ mの高さを有する柱状体を、0.5～10 μ mの間隔で3行以上及び3列以上配置することによって形成されていることを特徴とする請求項6に記載した熱転写記録材料。

【請求項8】 分子量が450以下であり、融点が50℃以下であり、沸点が150℃以上、400℃以下であり、無色であり、かつ空気中で200℃に加熱したときの残留分の割合が0.01重量%以下の溶媒に、色素が50℃以下で5重量%以上溶解していることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載した熱転写記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱転写記録方法、例えば、画像情報に応じた選択的加熱により記録部から色素を含む記録液を飛翔せしめ、対向する印画紙に転写するフルカラー画像記録方法に使用する熱転写記録材料に関し、特に良好な特性を示す有機溶媒を含有する記録液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、ビデオカメラ、コンピュータグラフィックス等のカラー化が進むにつれ、ハードコピーのカラー化に対するニーズが急速に高まっている。それに対して、昇華型熱転写方式、溶融熱転写方式、インクジェット方式、電子写真方式、熱現像銀塩方式等のカラーハードコピー方式が提案されている。これらの記録方式の中で、高画質の画像を簡単な装置で手軽に出力する方法は、染料拡散熱転写方式（昇華型熱転写方式）とインクジェット方式に大きく分類できる。

【0003】 これらの記録方式の中で、染料拡散熱転写方式は、適当なバインダ樹脂中に高濃度の転写染料の分散するインク層が塗布されているインクリボン又はシートと、転写された染料を受容する染着樹脂がコーティングされた印画紙などの被転写体とを、一定の圧力で密着させ、インクシート上に位置する感熱記録ヘッドから画像情報に応じた熱が加えられ、インクシートから染料受容層に加えられた熱量に応じて転写染料を熱転写させる方法である。

【0004】 上記の操作を、減法混色の三原色、即ち、イエロー、マゼンタ、シアンに分解された画像信号についてそれぞれ繰り返すことによって、連続的な階調を持つフルカラー画像を得ることを特徴とする、いわゆる染料拡散熱転写方式は、小型化、保守が容易で、即時性を備え、銀塩カラー写真並の高品位な画像を得る優れた技術として注目を集めている。

【0005】 図6はこうした熱転写方式のプリンタの要部の概略正面図である。感熱記録ヘッド（以下サーマルヘッドと呼ぶ）31とプラテンローラ33とが対向し、これらの間に、ベースフィルム32b上にインク層32aを設けたインクシート32と、紙30b上に染着樹脂層30aを設けた被記録紙（被転写体）30とが挟まれ、これらが回転するプラテンローラ33によってサーマルヘッド31に押し付けられて走行する。

【0006】 そして、サーマルヘッド31によって選択

的に加熱されたインク層32a中のインク(転写染料)が、被転写体30の染着樹脂層30aにドット状に転写され、熱転写記録が遂行される。このような熱転写記録には、被記録紙30の走行方向と直行する方向にサーマルヘッドを走査するシリアル方式や、同被記録紙走行方向に直行して一本のサーマルヘッドを固定して配したライン方式が採用されている。

【0007】しかし、この方式はインクシートの使い捨てに起因する多量の廃棄物の発生と、高いランニングコストが大きな欠点であり、その普及が妨げられている。これは溶融熱転写方式でも同様である。このように、従来の熱転写方式は高画質であるが、専用印画紙と使い捨てのインクリボン又はシートを使用するためにランニングコストが高い。熱現象銀塩方式も高画質であるが、やはり専用印画紙と使い捨てのインクリボン又はシートを使用するためにランニングコストが高く、装置コストも高い。

【0008】一方、インクジェット方式とは特公昭61-59911号や特公平5-217号公報等に表示されるように、画像情報に応じて、静電吸引方式、連続振動発生方式(ピエゾ方式)、サーマル方式(バブルジェット方式)等の方法で記録液の小滴を記録ヘッドに設けられたノズルから飛翔させ、記録部材に付着せしめ、記録を行うものである。

【0009】従って、インクシート等を使用する場合のような廃棄物の発生はほとんどなく、ランニングコストは低い。最近では、特にサーマル方式が簡易にカラー画像を出力できることから、普及が拡大している。しかし、インクジェット方式は、画素内の濃度階調が原理的に困難であり、染料拡散熱転写方式で得られるような、銀塩写真に匹敵する高品位な画像を短時間で再現することは困難である。

【0010】即ち、従来のインクジェットでは、インクの1液滴が1画素を形成するので、原理的に画素内階調が困難であり、高画質の画像形成ができない。インクジェットの高分解像度を利用して、ディザ法による擬似階調の表現も試みられているが、昇華型熱転写方式と同等の画質は得られず、さらに転写速度は著しく低下している。

【0011】他方、電子写真方式は、ランニングコストは低く、転写速度も高いが、装置コストが高い。上記のように、画質、ランニングコスト、装置コスト、転写時間等の要求を全て満たす記録方法は存在しなかった。

【0012】最近、これらの問題点を解決する新たな記録方法が提案されている(特開平7-89107号公報等)。即ち、記録液を毛管現象によって多孔質構造を有する転写部に導き、レーザ光等の適当な加熱手段により加熱し、記録液を気化させるか或は径が20 μ m以下のミストを発生させ、これを10~1000 μ mのギャップを介して対向配置された印画紙上に転写させる非接触

タイプの染料飛翔型の熱転写記録方式である。

【0013】こうした非接触タイプの熱転写記録方式では、上記の多孔質構造によって加熱部(転写部)の表面積が増加し、記録液を毛管現象により記録液加熱部へと常時供給し、かつそこに保持することができ、この状態で、加熱手段(例えば、レーザ光)により記録情報に応じた熱量を選択的に加えることによって記録液の一部を蒸発させ、カラービデオカメラ等で作成された電氣的な画像に対応した記録情報に応じた量の記録材を微小な蒸気又は液滴にして被記録体へ移行させ、この被記録体上に転写することができる。

【0014】従って、公知のインクジェット方式と比較して小さいサイズの液滴を多数形成でき、かつ記録液加熱部への記録情報に対応した加熱エネルギーに応じて液滴の生成数を自由に制御することができるので、多値濃度階調が可能になり、銀塩方式の画像と同等若しくは、それ以上の画質を持つ記録(例えばフルカラー画像)を得ることができる。

【0015】また、熱転写記録方式であるため、既述した小型化、保守容易性、即時性、画像の高品位化、高階調性等の特長を有している。しかしながら、この熱転写記録方式は、上記の優れた特長を有していると共に、なお改善すべき問題点も有していることが分かった。本記録方法では、従来、記録液の溶媒としては特開平8-216401号公報等に記載されているように、フタル酸ジアルキルエステルに代表される芳香族エステル或いはn-アルキルベンゼンなどの芳香族炭化水素が用いられてきた。しかし、これら芳香族系溶媒は一般に生体に対しての影響が大きく、安全衛生上その使用が懸念され、また転写感度が低いなど性能上も必ずしも十分でない。また、特開平8-169171号公報には本記録方法の記録液のキャリアとして、多価アルコール類、多価アルコールのエーテル類、パラフィン系炭化水素類、エステル結合を持つパラフィン系炭化水素類、カルボニル基を持つ炭化水素類などが好ましい事が記載されているが、具体的な溶媒についての記載は無く、実施例中にも脂肪族エーテル系溶媒及び脂肪族エステル系溶媒についての具体的な使用例は示されていない。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱転写方式とインクジェット方式の双方の利点を生かしつつ、同時にそれらの欠点を無くした上記の記録方法に用いられる記録材料として安全性が高く、良好な記録特性を実現することのできる熱転写記録材料を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の記録方法に用いられる記録材料について検討した結果、特定の溶媒と特定の色素の組み合わせを用いることにより、安全性が高く、良好な記録特性、特に記録物の高

い光学濃度を提供する記録材料を見出し、本発明に到達したものである。即ち、本発明は、多孔質構造を有する転写部に毛管現象によって導かれ、加熱によって状態変化して、前記転写部に対向した被転写体へ移行せしめられる熱転写記録材料であって、少なくとも脂肪族カルボン酸エステル、グリコールエステル及びグリコールエーテルから選ばれる1種以上の有機溶媒と該有機溶媒に溶解する色素を含有し、該有機溶媒及び色素の無機性/有機性値が0.1~1.5の範囲にあり、色素の無機性/有機性値と該有機溶媒の無機性/有機性値との差が0.7以下である事を特徴とする熱転写記録材料に係るものである。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の熱転写記録材料は、具体的には、加熱によって気化されるか或は径が20 μm 以下のミストを発生し、10~1000 μm の間隙を介して対向配置された被転写体上に転写される液状の記録材料である。このような間隙を介しての非接触の転写によって、既述したと同様に、高画質と即時性を兼ね備え、装置の小型、軽量化が可能であり、廃棄物が発生せず、普通紙にも転写可能であり、低消費電力及び低ランニングコストのカラー記録が実施可能となる。

【0019】また、本発明の多孔質構造は、その毛管作用によって記録材料を転写部に供給しかつ保持する機能を有し、特に、0.2~3 μm の一边又は直径と1~15 μm の高さを有しているのがよく、この0.2~3 μm の一边又は直径と1~15 μm の高さを有する微細な柱状体を、0.5~10 μm の間隔で3行以上及び3列以上配置することによって多孔質構造が形成されているのがよい。

【0020】こうした多孔質構造（例えば多数の柱状体の群からなる凹凸構造）は、次の3種類の顕著な効果を奏するものである。即ち、第1の効果は、上記の凹凸構造により形成される大きな表面積により、記録液を自発的に毛管現象によって記録部に供給できることである。第2の効果は、一般に液体の表面張力は高温であるほど低下するので、記録液を加熱すると記録液の加熱中心の表面張力はその外周部の表面張力より低下して、中心部の記録液に外方向の力が働くが、加熱部に上記の凹凸構造があるため、外周部への記録液の移動を抑制し、転写感度の低下を防止できる。

【0021】第3の効果は、記録部の上記凹凸構造中の多数の凹状部分がそれぞれ、微細な吐出部として働くことにより、記録部に与えた熱量に応じた数の非常に細かい記録液の液滴が吐出され、空間中に飛翔して対向する印画紙等の被記録体へ吸着する。この原理を利用して、通常のインクジェット方式では不可能であった画素内階調を可能にした。

【0022】即ち、上記の多孔質構造（凹凸構造）を加熱部に設けることによってその表面積が増加し、記録液

を毛管現象により記録液加熱部へと常時供給し、かつそこに保持することができ、この状態で加熱手段（例えばレーザー光）により記録情報に応じた熱量を選択的に加えることによって、記録液の一部を蒸発させて圧力上昇を起こし、カラービデオカメラ等で作成された電氣的な画像に対応した記録情報に応じた量の記録材を微小な液滴にして被記録体へ移行させ、この被記録体上に転写することになる。

【0023】そしてこの場合、公知のインクジェット方式と比較して小さいサイズの液滴を多数形成でき、かつ記録液加熱部への記録情報に対応した加熱エネルギーに応じて液滴の生成数を自由に制御することができるので、多値濃度階調が可能になり、銀塩方式の画像と同等若しくはそれ以上の画質を持つ記録（例えば、フルカラー画像）を得ることができる。

【0024】従って、オンデマンドで非常に微小な記録液滴の熱転写が可能である特殊な構造を持つヘッドを使用し、少なくとも1色当たり1画素内で128階調若しくはそれ以上の濃度階調表現が可能であるインクジェット方式を実現できる。こうした多孔質構造を形成するには、例えば平均粒径が0.1~2 μm の多孔質アルミナを5~20 μm 厚に積層する方法、平均粒径0.5~3 μm のガラスビーズを5~20 μm 厚に積層する方法、平均直径0.5~2 μm で高さ2~10 μm の多数のシリコンウィスカーを1~3 μm の間隔で基盤上に成長させる方法、等の手法でも製造できる。

【0025】しかし、特に転写量を正確に制御するためには、RIE（リアクティブイオンエッチング）法やパウダービームエッチング法等の半導体加工技術を利用して、一边又は直径が0.5~3 μm で高さが1~15 μm の範囲内のサイズを持つガラス製又はシリコン製等の微細な柱状体が0.5~10 μm の間隔で規則的に3行以上、3列以上並んだ構造が好ましい。

【0026】また、300℃以上の耐熱性を有する多孔質構造を形成し、生成する液滴を記録液加熱部と10~1000 μm の間隙を置いて対向配置された被記録体へ飛翔させることが好ましい。このような多孔質構造は、上記した優れた作用を有するが、そのサイズが微小であるだけに、記録（特に繰り返しの記録）時において記録材の加熱による劣化物、例えば分解生成物が多孔質構造に付着し、目詰まりを生じてその作用を損なう傾向がある。

【0027】本発明の熱転写記録材料に使用する色素は加熱に対して十二分の耐熱性を有し、分解生成物によるコゲーションが殆ど生ぜず、繰り返しの記録時でも多孔質構造の作用を保持し、有効に発揮させることができるものがよい。それらの色素としては非イオン性の構造で、0.1~1.5の範囲好ましくは0.2~1.3、特に好ましくは0.4~1.0の無機性/有機性値を有し有機溶媒に対して溶解性の良好な色素が適してい

る。

【0028】本発明で規定する無機性／有機性値（1／0値）とは、広く有機化合物一般の性状を数値によって示した無機性値と有機性値の比をとった値である。ここで、有機性値とは、メチレン基を代表する炭素原子の数で測りうるものであり、炭素1個の値を20としたものである。また、無機性値とは、水酸基の値を100とし、これを基として他の置換基（特殊原子又は原子団）

や変態部（核又は二重、三重結合など）の数値を決定したものであり、近似的に数値で示したものを表-1に示した。本発明で定義する無機性／有機性値及び表-1の値は、甲田善生著「有機概念図-基礎と応用」（三共出版）の定義に基づくものである。

【0029】

【表1】

表-1

無機性基	数値	有機性兼有無機性基	数値	
			有機性	無機性
軽金属（塩）	500以上	R ₄ Bi-OH	80	250
重金属（塩）、アミン塩、NH ₄ 塩	400以上	R ₄ Sb-OH	60	250
-AsO ₃ H ₂ , >AsO ₂ H	300	R ₄ As-OH	40	250
-SO ₂ -NH-CO-, -N=N-NH ₂	260	R ₄ P-OH	20	250
>N ⁺ -OH, -SO ₃ H, -NH-SO ₂ -NH-	250	-OSO ₃ H	20	220
-CO-NH-CO-NH-CO-	250	>SO ₂	40	170
>S-OH, -CO-NH-CO-NH-	240	>SO	40	140
-SO ₂ -NH-	240	-CSSH	100	80
-CS-NH-, -CO-NH-CO-	230	-SCN	90	80
=N-OH, -NH-CO-NH-	220	-CSOH, -COSH	80	80
=N-NH-, -CO-NH-NH ₂	210	-NCS	90	75
-CO-NH-	200	-Bi<	80	70
>N→O	170	-NO ₂	70	70
-COOH	150	-Sb	60	70
ラクトン環	120	-As<, -CN	40	70
-CO-O-CO-	110	-P<	20	70
アントラセン核、フラントレン核	105	-O-(CH ₂ -CH ₂ -O)CH ₂ -+	30	60
-OH	100	-CSSφ	130	50
>Hg（共有結合）	95	-CSOφ, -COSφ	80	50
-NH-NH-, -O-CO-O-	80	-NO	50	50
-N<(-NH ₂ , -NHφ, -Nφ ₂)アミン性	70	-O-NO ₂	60	40
>CO	65	-NC	40	40
-COOφ, ナフレン核, フリレン核	60	-Sb=Sb-	90	30
>C=NH	50	-As=As-	60	30
-O-O-	40	-P=P-, -NCO	30	30
-N=N-	30	-O-NO, -SH, -S-	40	20
-O-	20	-I	80	10
ベンゼン核（一般芳香族単環）	15	-Br	60	10
環（一般非芳香性単環角不閉）	10	=S	50	10
三重結合	3	-Cl	40	10
二重結合	2	-F	5	5
		Iso分枝*	-10	0
		Terl分枝*	-20	0

注）上記無機性基中の炭素は有機性に加算すること、ただし有機性兼有基中のものは兼有有機性中に加算済みとす。Rはアルキル、φはアルキルまたはフェニル等をあらわす。

* 非環式部分に適用。 * 末端部分に適用。 +〔 〕内の部分の値。

【0030】本発明の色素の具体的な例は特開平8-244363、特開平8-244364、特開平8-244366、特開平10-193809、特開平10-95317、特開平10-181209、特開平10-

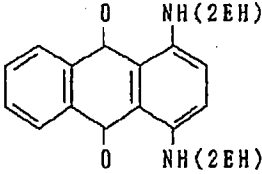
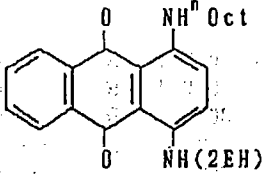
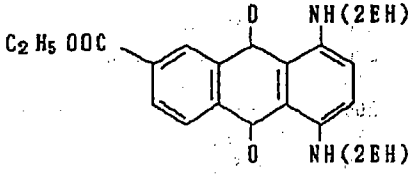
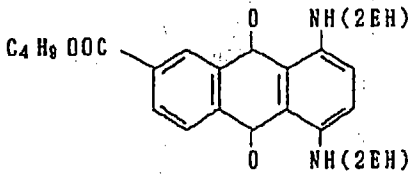
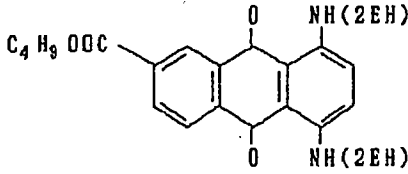
181210、特開平10-258583などに示されているアントラキノン系、ジシアノビニル系、トリシアノビニル系、モノアゾ系等の色素が使用できる。本発明の代表的な色素について構造式と無機性／有機性値（1

／O値)の値を表-2に示す。

【表2】

【0031】

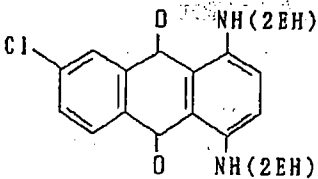
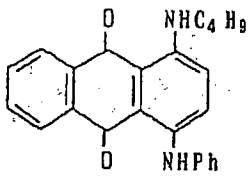
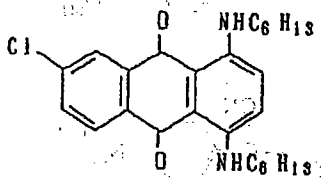
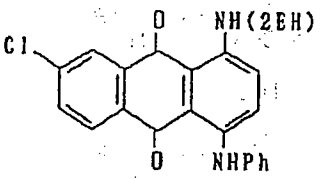
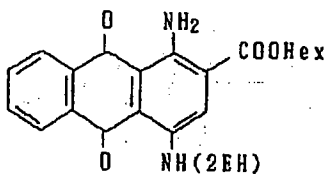
表 - 2

色素 No.	色素の構造式	I / O 値
1		0 . 6 5
2		0 . 6 4
3		0 . 6 8
4		0 . 6 4
5		0 . 6 5

【0032】

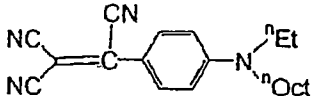
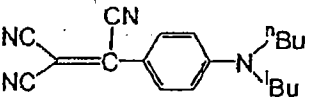
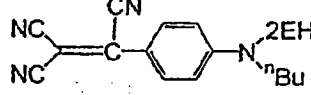
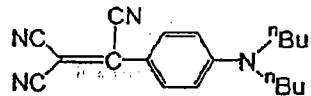
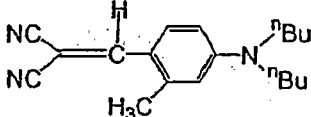
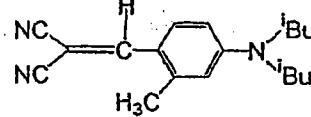
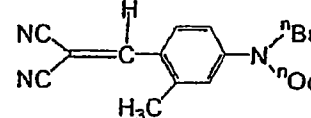
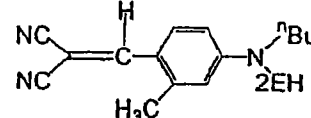
【表3】

表-2 (続き)

色素No.	色素の構造式	I / O 値
6		0.62
7		0.81
8		0.69
9		0.68
10		0.76

*) 2EH: 2-エチルヘキシル, ⁿOct: n-オクチル, Hex: ヘキシル

表 - 2 (続き)

色素No.	色素の構造式	I/O値
11		0.62
12		0.69
13		0.58
14		0.68
15		0.54
16		0.57
17		0.45
18		0.46

【0034】本発明の熱転写記録材に使用する溶媒は、上記の色素を十分に溶解させるものであると同時に、融点が50℃以下であり、かつ沸点が150℃以上、400℃以下の範囲にあり、無色であることが好ましい。融点が50℃を越えると、非転写時に記録部で熱転写記録材が凝固しやすくなる。また、沸点が150℃未満であると、上記の多孔質構造が大きな表面積を有し、記録部

が大気に露出しているので、溶媒が蒸発若しくは揮発して記録部が乾き、かつ記録液濃度が変動して記録性能を劣化させるからである。沸点が400℃以上であると気化の効率が悪く、転写感度が低下する。また溶媒の分子量は450以下であることが好ましい。分子量が高すぎると、気化における底張率が低く、転写感度が低下し易い。また、空气中で溶媒を200℃に加熱したときの残

留分の割合が0.01重量%以下の溶媒が好ましい。

【0035】本発明者等は上記の特性を有し、かつ安全性の高い溶媒について検討を実施した結果、無機性／有機性値が0.1～1.5、好ましくは0.13～1.3、

3、特に好ましくは0.15～1.0の範囲にある脂肪族カルボン酸エステル、グリコールエステル及びグリコールエーテルが良好な溶媒である事を見出した。また、これらの溶媒を本発明の記録方式に使用する場合、溶媒の無機性／有機性値と色素の無機性／有機性値との差が0.7以下、好ましくは0.6以下、更に好ましくは0.5以下であるものを選んだ場合、色素の溶解度が良好で、高濃度の色素を含有した記録液を調製する事が可能であり、その結果、高記録濃度を達成できることを見出した。本発明の記録材料は、上述した溶媒に色素を50℃以下で5重量%以上溶解した記録液とするのがよい。

【0036】溶媒は具体的には、こはく酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリック酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオイック酸などの脂肪族ジカルボン酸のジアルキルエステル類；オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、ミリスチン酸などの脂肪族モノカルボン酸のアルキルエステル類；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなどのグリコール類のジアルキルエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、2,2,4-トリメチルーペンタンジオールなどのグリコール類のモノアルキルエーテルモノアルキルエステル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、2,2,4-トリメチルーペンタンジオールなどのグリコール類のジアルキルエステル類などが挙げられる。

【0037】上記の本発明の脂肪族カルボン酸類のアルキルエステルのアルキル基は、直鎖状若しくは分岐鎖状の非置換アルキル基、或いはアルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基又はテトラフルフリル基のようなヘ

テロ環基で置換されたアルキル基が挙げられ、炭素数1～20、好ましくは2～15、更に好ましくは3～10の物が適当である。また、上記のグリコール類のアルキルエステル及びアルキルエーテルのアルキル基としては炭素数が1～20、好ましくは2～15、更に好ましくは3～10の直鎖状若しくは分岐鎖状の物が適当である。

【0038】中でも好ましい溶媒としてはセバシン酸ジエチルエステル、セバチン酸ジブチルエステル、セバシン酸ジオクチルエステル、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)エステル、アゼライン酸ジエチルエステル、アゼライン酸ジブチルエステル、アゼライン酸ジオクチルエステル、アゼライン酸ジ(2-エチルヘキシル)エステル、デカン酸エチルエステル、デカン酸プロピルエステル、デカン酸ブチルエステル、デカン酸アミルエステル、デカン酸ヘキシルエステル、デカン酸ヘブチルエステル、デカン酸オクチルエステル、デカン酸(2-エチルヘキシル)エステル、デカン酸デシルエステル、オクタン酸エチルエステル、オクタン酸プロピルエステル、オクタン酸ブチルエステル、オクタン酸アミルエステル、オクタン酸ヘキシルエステル、オクタン酸ヘブチルエステル、オクタン酸オクチルエステル、オクタン酸(2-エチルヘキシル)エステル、オクタン酸デシルエステル、オクタン酸(2-ブトキシエチル)エステル、オクタン酸(2-フェノキシエチル)エステル、オクタン酸(2-フェニルエチル)エステル、オクタン酸テトラヒドロフルフリルエステル、ドデカン酸ブチルエステル、ミリスチン酸ブチルエステル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、2,2,4-トリメチルーペンタンジオールジイソブチルエステル、クエン酸アセチルトリブチルエステル、ブタン酸テトラフルフリルエステルなどが挙げられる。特にグリコールジアルキルエーテルが好ましい。これら溶媒の無機性／有機性値(1/0値)を表-3に示す。

【0039】

【表5】

表 - 3

溶媒名	I / O 値
セバシン酸ジエチルエステル	0.5
セバシン酸ジブチルエステル	0.38
セバシン酸ジ옥チルエステル	0.25
セバシン酸ジ (2-エチルヘキシル) エステル	0.26
アゼライン酸ジエチルエステル	0.55
アゼライン酸ジブチルエステル	0.4
アゼライン酸ジ옥チルエステル	0.26
アゼライン酸ジ (2-エチルヘキシル) エステル	0.27
デカン酸エチルエステル	0.25
デカン酸プロピルエステル	0.23
デカン酸ブチルエステル	0.21
デカン酸アミルエステル	0.2
デカン酸ヘキシルエステル	0.19
デカン酸ヘプチルエステル	0.18
デカン酸옥チルエステル	0.17
デカン酸 (2-エチルヘキシル) エステル	0.18
デカン酸デシルエステル	0.15
옥タン酸エチルエステル	0.3
옥タン酸プロピルエステル	0.27
옥タン酸ブチルエステル	0.25
옥タン酸アミルエステル	0.23
옥タン酸ヘキシルエステル	0.21
옥タン酸ヘプチルエステル	0.2
옥タン酸옥チルエステル	0.19
옥タン酸 (2-エチルヘキシル) エステル	0.2
옥タン酸デシルエステル	0.17
옥タン酸 (2-ブトキシエチル) エステル	0.29
옥タン酸 (2-フェノキシエチル) エステル	0.3
옥タン酸 (2-フェニルエチル) エステル	0.23
옥タン酸テトラヒドロフルフリルエステル	0.32
ブタン酸テトラヒドロフルフリルエステル	0.47
ドデカン酸ブチルエステル	0.19
ミリスチン酸ブチルエステル	0.17
ジエチレングリコールジブチルエーテル	0.25
トリエチレングリコールジメチルエーテル	0.5
トリエチレングリコールジブチルエーテル	0.29
テトラエチレングリコールジメチルエーテル	0.5
ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート	0.63
ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート	0.5
2, 2, 4-トリメチルペンタンジオールジイソブチルエステル	0.44
クエン酸アセチルトリブチルエステル	0.67

【0040】本発明においては、2種類以上の溶媒を使用することもでき、その場合、「有機溶媒の無機性／有機性値」としては、各々の溶媒の無機性／有機性値の重量平均をとった値を用いることとする。従来のインクジェット方式に用いられているインクは、一般にアゾ系の酸性染料、直接性染料などの水溶性染料を水に溶解した物であるため、記録物の耐水性が悪く、また、記録時の熱で分解しコゲーションを生じ易い。これに対し、本発明の記録材料は耐熱性の良好な非水溶性色素を用いるため、コゲーションが無く、記録物の耐水性も良好である。しかも、この色素と組み合わせる溶媒は、記録紙中への浸透性が良好であり、色素を十二分に付着させることができ、かつ、色素を発色させる発色助剤としての作用もある。このため、本発明の記録材料を用いると、PPC用紙へも転写が可能となり、高画質の画像を形成することができる。また、記録材料の色素濃度についても、従来では高々5重量%であったが、上記の溶媒と色素の組合せからなる記録材料では、溶媒量を50～90重量%と広範囲に設定でき、色素濃度を10重量%以上に高め、画像濃度を向上させることができる。

【0041】本発明の記録材料を用いる転写ヘッドは加熱手段を備えた記録部と、記録材を貯蔵するインクタンクと、記録部とインクタンクを結ぶ記録材通路とから構成されてよい。転写ヘッドは、記録材の粘性率を調整するために全体を50℃まで加熱することができる。転写時間を短縮するために1つの記録ヘッド上に記録部は2個以上設けることもできる。記録材通路を通して、記録部で消費された記録材を連続的に記録部へ補給できる。

【0042】加熱手段は、抵抗加熱ヒータ等の発熱体、記録情報に応じて出力変化するレーザ、レーザと記録部に設けられたレーザ光吸収剤（光熱変換体）の組み合わせ等が使用できる。レーザとして半導体レーザを利用すると、制御性が高く、小型軽量のヘッド部を構成できる。抵抗加熱ヒータは、記録部上に直接ポリシリコン等の導電性物質を付着させて作製する。

【0043】本発明の記録材料の転写に使用できる印画紙は、PPC用紙等の普通紙、アート紙等の上質紙等であるが、特に階調性と濃度が高い高品質の画像を得るためには、色素を発色させる樹脂として、ポリエステル、ポリカーボネート、アセテート、エポキシ樹脂、ポリ塩化ビニル等を基紙上に塗布して作製した専用紙も使用で

きる。得られた画像の保存安定性を向上させるには、転写後の印画紙に樹脂フィルムをラミネートすることが効果的である。

【0044】本発明の記録材料を用いて、記録の多色化（特にフルカラー化）を達成するには、減法混色の三原色のうち1色を呈する色素を含有する記録材料と、この色素とは異なる減法混色の三原色の色を呈する少なくとも1種類の色素を含有する記録材料とをそれぞれ選択的に加熱し、例えば、この操作をイエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）に分解された画像信号についてそれぞれ繰り返すことによってフルカラー化を達成できる。

【0045】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。まず、図面を参照して説明する。図1～図4は実施例において用いた気化型熱転写プリンタヘッドを示す図であり、図1（a）はその断面図及び図1（b）は斜視図、図2は平面図、図3は後述するカバー7を外した状態の平面図であり、図4はその1部の部分拡大図である。図5はシリアル型プリンタの概略図である。図1～図3に示されるように、プリンタヘッド1は、ヒートシンクを兼ねたアルミ製のヘッドベース2、画像情報に応じてヒータにより加熱される気化部とその気化部へ毛細管作用により記録液を導く記録液導入路とを、シリコン基板上に一体的に形成したヒータチップ3、ポッティングレジジン4で覆われたドライバIC5を実装し、転写する画像データに合わせて各ヒータに電流を供給するように配線が形成されたプリント基板6、及びドライバIC5の保護と色素の供給路を兼ねたカバー7により構成されている。

【0046】ここで、ヘッドベース2には、記録液をプリンタヘッド1内に導入するための記録液導入孔8と、ヒータチップ3をヘッドベース2に貼着する際にはみ出す余分の接着剤の逃げ場となる溝9が形成されており、また、カバー7の内部は、ヒータチップ3の記録液導入路に記録液を供給するための記録液供給路10となっている。また、プリント基板6には、コネクタ用端子11が設けられている。

【0047】ヒータチップ3の表面は、保護のためにNiシート3aで覆われており、その内側には記録液導入路を形成するためのシートレジスト3bがライン状に形成されている。また、ヒータチップ3には、記録液を加熱して気化するための複数のヒータと各ヒータにそれぞれ画像信号に基づいた信号電圧を印加し通電するための配線及び各ヒータに記録液を供給するための記録液導入路がリソグラフィプロセスにより形成されている。

【0048】即ち、図4（ヒータチップ3の先端の気化部13及びその近傍の部分拡大図）に示すように、例えば、ピッチ $L_p = 8.7 \mu m$ でヒータ14が合計で256個形成されている。このとき1個のヒータ14が1

ドットを転写するので300DPIの解像度を実現できる。個々のヒータ14は $20 \mu m \times 20 \mu m$ の大きさのポリシリコンによって形成され、このヒータ14には画像信号に基づいた信号電圧を印加し通電するためのアルミニウム製の個別電極15と共通電極16とが接続されている。ここで、気化部13は、隔壁17により互いに隔てられており、隔壁17に囲まれた凹部（記録液収容部18）に記録液が収容される。また、ヒータ14上及びその周囲には保護膜である SiO_2 （図示せず）を介して径が $2 \mu m$ 、隔壁が $2 \mu m$ 、高さが $6 \mu m$ の微細な円柱状の小柱体19が 13×13 本の群をなして気化部13の構成要素の一つとして設けられている。

【0049】この小柱体19の高さは、記録液収容部18の底面からその上面に至るまでの高さ、即ち、各ヒータ14毎の記録液収容部18を取り囲む隔壁17の高さと同じ高さとなるように設けられており、しかも、各小柱体19は多孔質構造となるように互いに微小間隙をもって設けられている。従って、多孔質構造が毛細管作用を生じ、そのため各小柱体19は記録液収容部18内で記録液を保持することができる。それと共に、ヒータ14で記録液を加熱した場合、温度上昇に伴って記録液の表面張力が低下するが、毛細管作用により記録液がヒータ14の表面付近から逃げることを防止することができる。このため、画像転写の際に、必要な記録液が連続的に供給される。

【0050】このプリンタヘッド1は図1（a）に示すように、被記録材（印画紙）12に対してベースの一端2aのみで接触し、被記録材12に対して所定の角度になるように保持されている。これにより、気化部13と被記録材12との間隔を一定に保つことができる。例えば、気化部13のヒータ14のセンター位置（図1（a）中の1点鎖線）が、被記録材12に接触するヘッドベース端部2aから1.85mmの位置にくるようになっており、0.4mm厚のシリコン基板上に形成されたヒータ14と被記録材12との距離が $50 \mu m$ （ただし、シリコン基板とヘッドベース2との間の接着層の厚さを $10 \mu m$ とする）になるようにヘッドベース2と被記録材12とのなす角を 14° に保持する。

【0051】このように、ヘッドベース端部2aからヒータのセンター位置までの距離と、被記録材12とヘッドベース2とのなす角度とを適宜変化させることにより、ヒータ14と被記録材12との間の距離を任意の大きさに設定することができる。本実施例においては、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）の各色毎に前述したようなプリンタヘッド1Y、1M及び1Cを備えた図5に示すようなシリアル型プリンタを使用した。各プリンタヘッドは、フレキシブルハーネスを介してヘッド駆動回路基板（図示せず）に接続されている。

【0052】このシリアル型プリンタには、縦方向（X方向）に紙を搬送する回転自在の紙送りローラ20と、

X方向と直交する方向(Y方向)にプリンタヘッドをスキャンするためのヘッド送り軸21が設けられ、ヘッド送り軸21は画像情報によりモータ(図示せず)により自在に回転し、プリンタヘッド1をスキャンできるようになっている。これらの縦方向の紙送りと横方向のヘッドスキャンは交互に行うように構成されている。

【0053】ここで、各プリンタヘッド1Y、1M及び1Cにはそれぞれ256個のヒータ14が設けられているので、本実施例で使用したシリアル型プリンタは、1回のスキャンで256ライン分の印画を行う性能を有するものである。しかも、1回のスキャンが終了した時点で、ヘッド支えを兼ねた紙送りローラ20でプラテン22上の被記録材(印画紙)12を256ライン分送り、各色のヘッド1Y、1M及び1Cが印画紙12の所定の位置から印画を開始するように1色毎に順次タイミングを変えて印画を開始できるので、1回のスキャンでカラー画像を印画することができるものである。なお、図5に示すシリアル型プリンタに代えて、ライン型に構成されたヘッドを有するカラープリンタを使用することができる。以下、上述のシリアル型プリンタに使用した記録の実施例を具体的に説明する。

【0054】実施例1

表-1のNo. 1の色素をデカン酸ブチルに約25℃で10重量%の濃度で溶解することによりシアン色記録液を得た。これを、図1に示すプリンタヘッドの記録液導入孔からインクタンクに導入すると、記録液体は通路を通り自発的に記録ヒータチップの先端の気化部にまで自然に導入された。次に、プリンタヘッドのヒータに、以下のパルス電圧を印加することにより、記録液の印画紙への熱転写を行った。

【0055】(パルス電圧条件) 80mW、1階調あたり、オン時間12 μ s、オフ時間2 μ sを1パルスとし、1ドットあたり256パルスを印加。上記条件で普通紙に熱転写したところ、マクベス反射型濃度計で計って、光学濃度0.65の鮮明なシアン色のドットを形成することができた。この転写を続けたところ、プリンタヘッドの柱状部に焦げ付が生じ、シアン色の転写ができなくなったが、5000枚以上の大量の印画を行うことができた。得られた記録部の反射分光スペクトルにおけるピーク波長は646nmであった。

【0056】実施例2

溶媒としてデカン酸ヘプチルを用いる以外は実施例1と全く同様の試験を行ったところ、光学濃度0.71の鮮明なシアン色のドットを形成することができ、5000枚以上の印画を行うことができた。

実施例3

溶媒としてドデカン酸ブチルを用いる以外は実施例1と全く同様の試験を行ったところ、光学濃度0.90の鮮明なシアン色のドットを形成することができ、5000枚以上の印画を行うことができた。

【0057】実施例4

溶媒としてオクタン酸エチルを用いる以外は実施例1と全く同様の試験を行ったところ、光学濃度1.39の鮮明なシアン色のドットを形成することができ、5000枚以上の印画を行うことができた。

実施例5

溶媒としてジエチレングリコールジブチルエーテルを用いる以外は実施例1と全く同様の試験を行ったところ、光学濃度1.22の鮮明なシアン色のドットを形成することができ、5000枚以上の印画を行うことができた。

【0058】実施例6

溶媒としてセバシン酸ジブチルエステルを使用した以外は、実施例1と全く同様の方法で記録液の調製及び記録試験を実施した結果、光学濃度0.43の鮮明なシアン色のドットを形成することができ、5000枚以上の印画を行うことができた。

実施例7

溶媒としてアゼライン酸ジ(2-エチルヘキシル)エステルを使用した以外は、実施例1と全く同様の方法で記録液の調製及び記録試験を実施した結果、光学濃度0.40の鮮明なシアン色のドットを形成することができ、5000枚以上の印画を行うことができた。

【0059】実施例8

溶媒としてジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートを使用する以外は実施例1と全く同様の方法で記録液の調製及び記録試験を実施した結果、光学濃度0.92の鮮明なシアン色のドットを形成することができ、5000枚以上の印画を行うことができた。

実施例9

溶媒として2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールジイソブチルエステルを使用した以外は、実施例1と全く同様の方法で記録液の調製及び記録試験を実施した結果、光学濃度0.59の鮮明なシアン色のドットを形成することができ、5000枚以上の印画を行うことができた。

【0060】比較例1

溶媒としてフタル酸ジブチルエステルを用いる以外は実施例1と全く同様の試験を行ったところ、得られた印画物の光学濃度は0.25であった。

実施例10

色素として表-1のNo. 11のマゼンタ色素を用いる以外は実施例4と全く同様の試験を行ったところ、光学濃度2.2の鮮明なマゼンタ色のドットを形成することができ、5000枚以上の印画を行うことができた。得られた記録部の反射分光スペクトルにおけるピーク波長は524nmであった。

【0061】実施例11

溶媒としてトリエチレングリコールジメチルエーテルを用いる以外は実施例10と全く同様の試験を行ったところ、

ろ、光学濃度 2.16 の鮮明なマゼンタ色のドットを形成することができ、5000 枚以上の印画を行うことができた。

比較例 2

溶媒としてフタル酸ジブチルエステルを用いる以外は実

施例 10 と全く同様の試験を行ったところ、得られた印画物の光学濃度は 0.75 であった。上述した実施例及び比較例の結果を下記表-4 に示す。

【0062】

【表 6】

表-4

	色素 No. (I/O 値)	溶 媒 (I/O 値)	色素の I/O 値と溶 媒の I/O 値との差	光学 濃度
実施例 1	No. 1 (0.65)	デカン酸ブチル (0.21)	0.44	0.65
実施例 2	No. 1	デカン酸ヘブチル (0.18)	0.47	0.71
実施例 3	No. 1	ドデカン酸ブチル (0.19)	0.46	0.90
実施例 4	No. 1	オクチル酸エチル (0.3)	0.35	1.39
実施例 5	No. 1	ジエチレングリコールジブチルエ ステル (0.25)	0.40	1.22
実施例 6	No. 1	セバシン酸ジブチル (0.38)	0.27	0.43
実施例 7	No. 1	7-オクタノイル(2-エチルヘ キシル)エステル (0.27)	0.38	0.40
実施例 8	No. 1	ジエチレングリコールモノブチルエ ステルアセート (0.5)	0.15	0.92
実施例 9	No. 1	2,2,4-トリメチル-1,3- ペンタジオールジイソブチル エステル (0.44)	0.21	0.59
比較例 1	No. 1	フタル酸ジブチル (0.43)	0.22	0.25
実施例 10	No. 11 (0.62)	オクチル酸エチル (0.3)	0.32	2.2
実施例 11	No. 11	トリエチレングリコールジブチルエ ステル (0.5)	0.12	2.16
比較例 2	No. 11	フタル酸ジブチル (0.43)	0.22	0.75

【0063】

【発明の効果】本発明の熱転写記録材料は、安全衛生面で信頼性の高い溶媒を使用しているため、使用に当たって安全衛生面での懸念が無く、また、加熱に対して十二分の耐熱性を有し、分解生成物によるコゲーションは殆ど生じないため、繰り返し記録時でも多孔質構造の作用を保持し、有効に発揮させることができる。また転写感度が高いために高濃度の記録が可能である。この場合、多孔質構造によって小さいサイズの液滴を多数形成でき、かつ記録液加熱部への記録情報に対応した加熱エネルギーに応じて液滴の生成数を自由に制御することができるので、多値濃度階調が可能になり、銀塩方式の画像と同等若しくはそれ以上の画質をもつ記録（例えばフルカラー画像）を得ることができる。また、熱転写方式の記録であるため、記述した小型化、保守容易性、即時

性、画像の高品位化、高階調性等の特長を有している。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例で使用したプリンタヘッドの断面図（同図（a））と下方斜視図（同図（b））である。

【図 2】実施例で使用したプリンタヘッドの平面図である。

【図 3】実施例で使用したプリンタヘッドの平面図である。

【図 4】実施例で使用したプリンタヘッドの部分拡大図である。

【図 5】実施例に使用したシリアル型プリンタの概略図である。

【図 6】従来の感熱記録ヘッドを用いたプリンタの要部の概略正面図である。

【符号の説明】

25

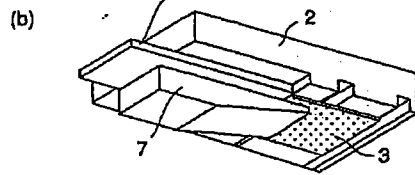
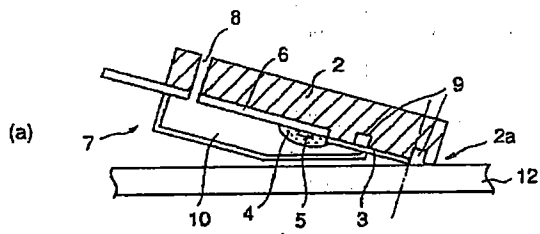
26

- 1 プリントヘッド
2 ヘッドベース
3 ヒータチップ
4 ポッティングレジジン
5 ドライバIC
6 プリント基板
7 カバー
8 記録液導入孔
9 溝
10 記録液供給路

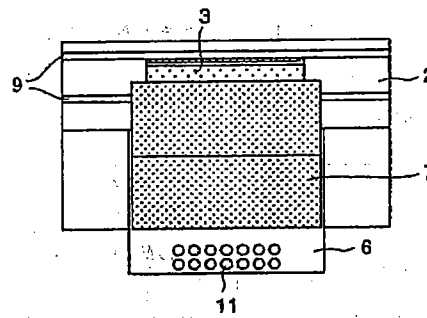
- 11 コネクタ用端子
12 被記録材 (印画紙)
13 気化部
14 ヒータ
15 個別電極
16 共通電極
17 隔壁
18 記録液収容部
19 小柱

10

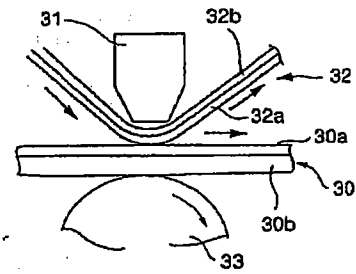
【図1】



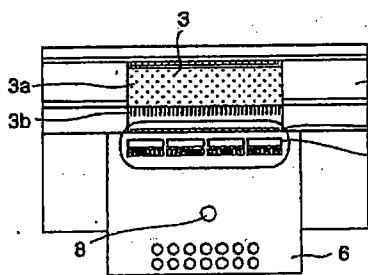
【図2】



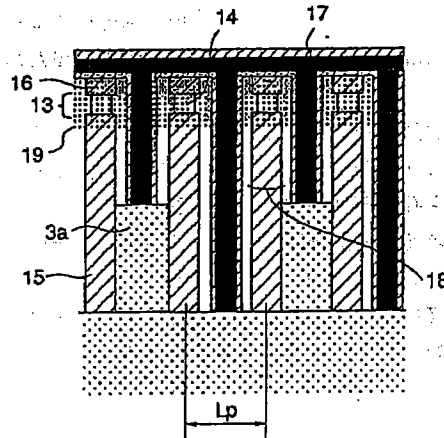
【図6】



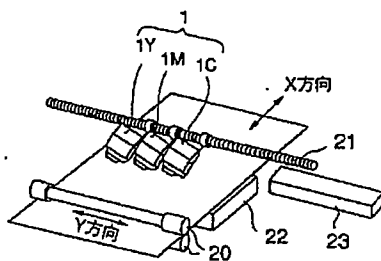
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72) 発明者 村田 勇吉
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(72) 発明者 篠崎 研二
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72) 発明者 平野 栄樹
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内
(72) 発明者 松本 達彦
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

Fターム(参考) 2H111 AA27 AA47 BA03 BA21 BA38
BA55 BA76
4J039 BC13 BC14 BC15 BC17 BC20
BC40 BE02 BE12 EA45 GA06

1000

1000

1000

1000

1000